

EFFECTOS DEL CO₂ AMBIENTAL SOBRE LA CARBONATACIÓN DE HORMIGONES ELABORADOS CON DISTINTOS CEMENTOS

EFFECTS OF ENVIRONMENTAL CO₂ ON THE CARBONATION OF CONCRETES MADE WITH DIFFERENT CEMENTS

F.H. Iloro¹

1.- Profesional Adjunto CIC-LEMIT. patrimonio@lemit.gov.ar

RESUMEN

La carbonatación natural es una reacción originada cuando el CO₂ presente en la atmósfera entra en contacto con el hormigón a través de su red de poros interconectados con el exterior y reacciona con los productos hidratados, particularmente con los compuestos alcalinos. La velocidad del proceso depende del medio de emplazamiento (HR, concentración de CO₂, etc.) y de las características del hormigón (porosidad, relación a/mc, curado, contenido y tipo de cemento, estado de saturación, etc.).

La lentitud del proceso de carbonatación natural ha conllevado a la implementación de ensayos acelerados de carbonatación, en los cuales se varían las condiciones ambientales, particularmente la concentración de CO₂, que se incrementa considerablemente.

El objetivo de las experiencias programadas es promover el ensayo de carbonatación acelerada como ensayo prescriptivo para el hormigón a semejanza del ensayo de succión capilar o el de penetración de agua. Se han confeccionado distintos hormigones y morteros variando la relación agua/material cementante, el contenido y tipo de cemento, el tipo de agregado grueso (granítico, cuarcítico y canto rodado). Se infieren algunas conclusiones surgidas del análisis de la bibliografía y de experiencias realizadas sobre estructuras en servicio (carbonatación natural) y con una cámara de carbonatación acelerada.

Palabras clave: Carbonatación, cementos, hormigón, metodo acelerado de carbonatación.

ABSTRACT

The natural carbonation reaction is caused when the CO₂ in the atmosphere comes into contact with the concrete through its network of interconnected pores to the outside and reacts with hydrated

products particularly with alkaline compounds. Process speed depends on the location means (HR, CO₂ concentration, etc.) and the characteristics of concrete (porosity (ratio / cm, curing) cement content and type, state of saturation, etc.).

The slow process of natural carbonation has led to the implementation of accelerated carbonation tests, these tests are varied environmental conditions, particularly the concentration of CO₂, which increases considerably.

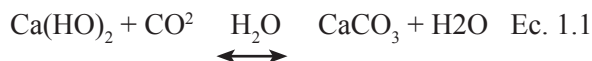
The objective is to promote experiences scheduled testing as prescriptive accelerated carbonation test for concrete likeness trial capillary suction or water penetration. We have made various concretes and mortars varying the water/cementitious material, content and type of cement, coarse aggregate types (granite, quartzite and boulders) relationship. Some conclusions arising from the analysis of the literature and experiences on service structures (natural carbonation) and accelerated carbonation chamber are inferred.

Keywords: Carbonation, cements, concrete, accelerated carbonation test.

INTRODUCCION

La carbonatación es el principal proceso de la reducción de la vida útil del hormigón en atmosferas urbanas, rurales o mixtas, libres de otros agentes agresivos como el ion cloruro. El hormigón endurecido posee una alta alcalinidad (pH entre 12.5-14) que mantiene la capa pasiva existente en la superficie del acero. El ingreso y reacción del CO₂ atmosférico en presencia de humedad hace disminuir el pH del hormigón de recubrimiento hasta alcanzar valores por debajo de 9 [1], rompiéndose así químicamente la capa pasiva, dejando a las armaduras expuestas a ser corroídas si la humedad y la disponibilidad de oxígeno son adecuadas [2][3].

La reacción del CO₂ se produce con los productos hidratados alcalinos del hormigón principalmente con el hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) y con el silicato de calcio hidratado (CSH). El Ca(OH)₂ formado durante la hidratación del cemento Portland, disuelto en la red de poros capilares del hormigón, conjuntamente con otros álcalis del cemento (sodio y potasio). El CO₂ gaseoso presente en el aire, ingresa por difusión a la masa del hormigón a través de los poros interconectados con el exterior, transformando al Ca(OH)₂ y al CSH en carbonato de calcio (CaCO₃) según la Ec. 1.1 y 1. 2. (Figura 1)



Para analizar el proceso de carbonatación se realizan pruebas bajo condiciones ambientales naturales (pruebas naturales), las cuales pueden ser ejecutadas en laboratorio o en estructuras en servicio y también bajo condiciones aceleradas (ensayos acelerados que permiten variar y controlar las condiciones ambientales (HR, T) pero principalmente la concentración de CO₂, la cual es incrementada considerablemente respecto a la concentración natural a fin de acelerar el proceso de carbonatación. La comparación de los resultados acelerados con los de la exposición natural permite establecer modelos matemáticos o estadísticos predictivos del proceso de carbonatación.

La velocidad del proceso de carbonatación depende de varios factores directamente relacionados con las características agresivas del medio en contacto con la estructura (humedad relativa, precipitaciones, concentración de CO₂) y con el espesor y calidad del hormigón de recubrimiento, en particular con el tamaño y volumen de los poros capilares y de los macroporos (poros de

compactación y/o aire ocluido) interconectados con el exterior, que son los que cobran importancia en todos los mecanismos de transporte que inciden en la durabilidad.

CARBONATACIÓN NATURAL

En cuanto a las pruebas naturales de carbonatación en laboratorio o sobre estructuras en servicio para evaluar el comportamiento del hormigón, en forma general puede plantearse que las más empleadas están en función de variar el medio de exposición y las características (a/mc, cemento, curado, etc.) de los hormigones y morteros.

Las pruebas en laboratorio se realizan en ambientes internos y externos, estos últimos protegidos y no protegidos de la lluvia y el sol. Se evalúa, entonces, la velocidad de carbonatación debida a la diferencia de la concentración de CO₂ entre

el ambiente interno y externo mientras que en el externo se analiza principalmente la influencia de ciclos de mojado y secado debido al contacto con el agua de lluvia y por el soleamiento, que varían el estado de saturación de la solución de poros.

Las experiencias coinciden en que las condiciones de exposición del ambiente exterior hacen variar la velocidad del proceso de carbonatación de hormigones de iguales características, siendo menor la profundidad de carbonatación en el ambiente exterior en contacto con agua de lluvia. Las velocidades en ambientes internos resultan mayores debido a la elevada concentración del CO₂ (~ 600ppm). El EHE [4] por ejemplo propone un modelo de cálculo de durabilidad por carbonatación que incluye constantes que tienen en cuenta si el ambiente se encuentra protegido o no de la lluvia.

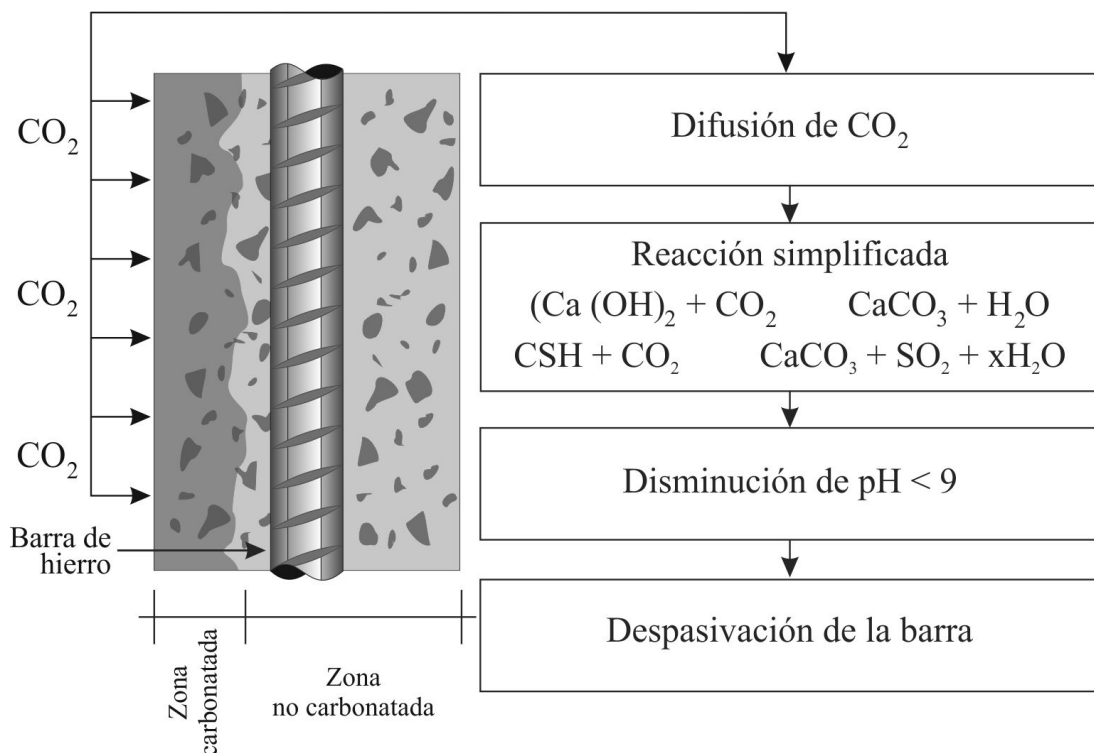


Figura 1. Esquema del proceso de carbonatación.

Las pruebas naturales también se efectúan en estructuras en servicio; consisten generalmente en la extracción de muestras o testigos y mediante el rociado con un indicador de pH (solución de fenolftaleína al 1% en volumen de alcohol etílico) se determina la profundidad que corresponde a la zona incolora ($\text{pH} < 9$). Cuando la cantidad de muestra lo permite en laboratorio se caracteriza al hormigón mediante ensayos físicos y químicos. Complementariamente, se pueden realizar pruebas en elementos protegidos y no protegidos y compararlos con los obtenidos en laboratorio. La complejidad de la evaluación en estructuras en servicio surge cuando no existe información acerca de las características del hormigón y por la heterogeneidad que puede presentar en función de la tecnología empleada para su elaboración, colocación y curado.

Puede plantearse, entonces, que en las pruebas naturales en laboratorio o sobre estructuras en servicio existen variables que pueden modificar la velocidad del proceso de carbonatación atribuibles a:

- Condiciones ambientales del emplazamiento particularmente la concentración de CO_2 y la HR [5] [6];
- HR del hormigón, condiciones de exposición ambiente interior o exterior protegido y no protegido de lluvias;
- Propiedades del hormigón como la porosidad (relación a/mc, compactación y el tiempo y tipo curado), el tipo y contenido unitario de cemento, [7][8].

Ambiente de emplazamiento

El Reglamento Argentino CIRSOC 201-2005, en vigencia desde el 2013 [9] clasifica a los ambientes o atmósferas de emplazamiento de una estructura hormigón armado de acuerdo al tipo de exposición que pueden producir degradación por corrosión de las armaduras. Relacionado lo especificado por el CIRSOC para los ambientes exteriores de emplazamiento con las zonas de precipitaciones anuales, puede plantearse, entonces, que la mayoría

de las atmósferas de Argentina corresponden a la clase A2 y A3 (Corrosión por carbonatación), a excepción de aquellas que se ubican en la zona de la costa atlántica que corresponden a Ambiente M1, M2 y M3 (corrosión por cloruros en ambiente marino) o CL (corrosión por cloruros en ambiente distinto al marino). En la Figura 2 se presentan los ambientes de exposición según el CIRSOC 201, destacándose además, el ambiente marino (M1, M2 y M3) correspondiente a la costa atlántica, en el cual también puede, originarse, además de la corrosión por cloruros, la carbonatación del hormigón.

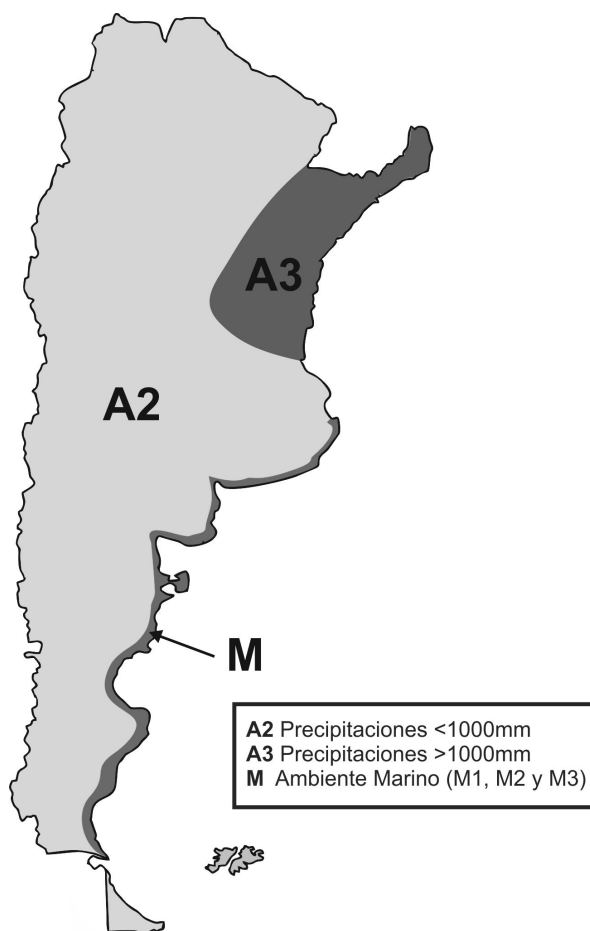


Figura 2. Clase de ambiente de exposición CIRSOC201/05.

La atmosfera en áreas rurales y urbanas se encuentra prácticamente libre de contaminantes agresivos, pudiendo presentar un aumento significativo

del contenido de CO₂, óxidos de azufre (SO_x) y de nitrógeno (NO_x). El CO₂ es originado especialmente en la combustión del parque automotor y la industria, y en casos particulares por la naturaleza (erupción de volcanes, plantas, deshielo, etc.).

Concentración de CO₂ atmosférico

La concentración de CO₂ en la atmósfera a nivel mundial se fue incrementando, estudios efectuados desde antes del año 1750, cuando comenzaron a desarrollarse las primeras maquinas a vapor han demostrado que, la concentración de CO₂ era de 280 ppm mientras que a principios del siglo XXI es de 375 ppm. En las últimas décadas, el incremento anual promedio de la concentración de CO₂ en el aire ha sido de 1,5 ppm por año, Figura 3. Según el National Oceanic & Atmospheric Administration de Estados Unidos (NOAA) en el mes de agosto del 2008 la concentración de dióxido de carbono alcanzó las 384,14 ppm mientras que en agosto de 2007 que se encontraba en 381,85 ppm, esto significa un crecimiento en la concentración interanual de 2,29 ppm. Por su parte el Observatorio de Mauna Loa [10], en últimos registros del monitoreo del CO₂ atmosférico informa que en el 2013 se ha alcanzado las 400 ppm. En la Figura 4 se informan las concentraciones de CO₂ medidas por distintos autores en ambiente rural y urbano [11], observándose un incremento significativo en el ambiente urbano.

En las atmósferas urbanas, existe una sub-

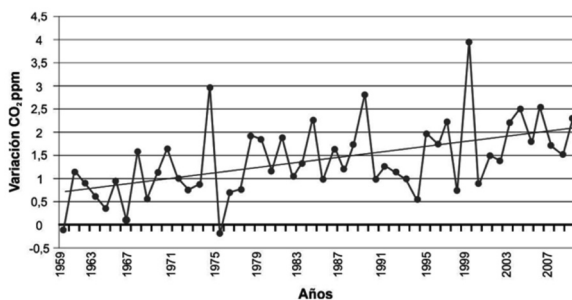


Figura 3. Variación del CO₂ durante los meses de agosto de 1959 y 2008.

atmósfera que cobra importancia y corresponde a los ambientes bajo techo o interiores como túneles viales, playas de estacionamiento vehicular, etc., que por lo general es considerada como relativamente suave, pero puede resultar bastante severa, ya que por ejemplo las concentraciones de CO₂ en túneles varía de 300 a 1000 ppm [11].

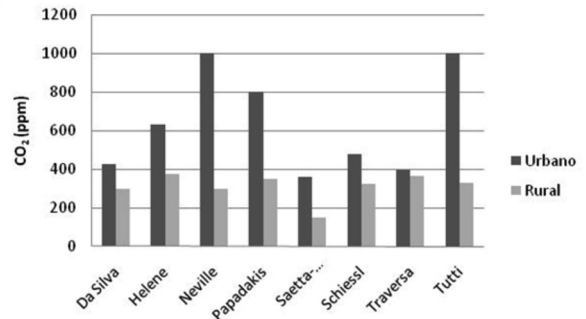


Figura 4. Concentraciones de CO₂ en ambiente urbano y rural, adaptado Possan 2010 [11].

Humedad relativa

De los factores climáticos del ambiente de emplazamiento, la humedad relativa (HR) es el más significativo; la velocidad de carbonatación es más lenta cuando la red porosa del hormigón se encuentra semiseca (HR < 40%) ya que no existe agua para la reacción o se encuentra saturada (HR > 80 %), obstrucción de los poros, originando una disminución del coeficiente de difusión efectiva de gases en el hormigón [12], siendo entre 50 y 65% de HR el nivel crítico para que produzca la carbonatación, estado semi saturado del hormigón, Figura 5. En la Tabla 1 se informan los umbrales de HR empleados por algunos autores, la HR media (Hm) y la desviación standart (s), verificándose que el sector más crítico corresponde al antes mencionado.

En un hormigón semi saturado solo la fracción de volumen de poros ocupada por la solución es el medio a través del cual los iones ingresan por difusión. Por su parte no existe un estado de equilibrio permanente entre el hormigón y la HR, siendo los parámetros climáticos los que modifican

el contenido de solución de poros afectando el perfil de ingreso de agresivos [12]. Hunt et al. [13] midieron las cantidades fijadas de CO_2 en pastas sometidas a diferentes tratamientos previos y luego carbonatadas con altas concentraciones de CO_2 , concluyendo que la velocidad de reacción de CO_2 está determinada por la cantidad de agua libre (evaporable) existente en el hormigón, solución de poro.

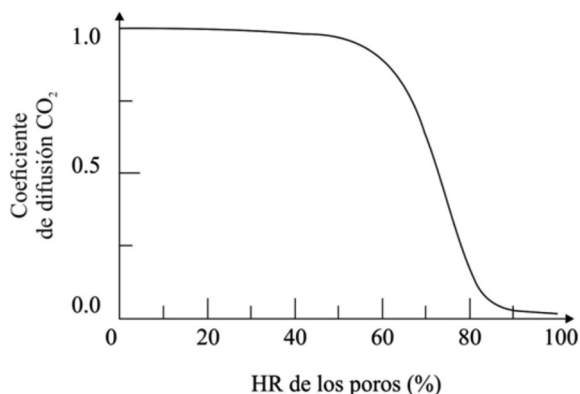


Figura 5. Variación del coeficiente difusión de CO_2 en función de la HR del hormigón.

Tabla 1. Umbrales de HR para el desarrollo del proceso de carbonatación.

Autor	Humedad (%)		Hm (%)	s (%)
ACI 222	50	80	65,6	14,1
Andrade	50	80		
Ceukelaire, Nieuwenburg	40	80		
Dal- Molin	50			
Helene	65	85		
Isaia	50	75		
Neville	50			
Papadakis et al	70			
Parrot	60			
Russell et al	55	75		
Saetta et al	50	70		
Ying-yu, Qui - Dong	50	75		

Condiciones de exposición

En la estructuras de hormigón emplazadas en un mismo ambiente existen condiciones macroclimáticas que influyen en el proceso de carbonatación si embargo se generan condiciones de exposición influenciadas por factores microclimáticos: En estructuras expuestas al aire los ciclos de mojado y secado de los elementos en contacto con agua o lluvias modifican el estado de saturación de los poros originando una atenuación del proceso de carbonatación respecto a los protegidos donde la velocidad de carbonatación resulta mayor. Lagerblad [14] en base al análisis de información y resultados propone de acuerdo la resistencia del hormigón y al tipo de ambiente de exposición, coeficientes de carbonatación para un mismo tipo de cemento. En la Tabla 2 se observa cómo la velocidad de carbonatación (K) se modifica en función de la condición de exposición de un hormigón de igual resistencia.

Tabla 2. Coeficientes de carbonatación y condición de servicio.

Condición	f'c (MPa)			
	15	15-20	25-35	> 35
	K (mm/año ^{0.5})			
Sumergido	2,0	1,0	0,75	0,5
Enterrado	3,0	1,5	1,0	0,75
Expuesto	5,0	2,5	1,5	1,0
Protegido	10	6,0	4,0	2,5
Interior	15	9,0	6,0	3,5

Características del hormigón

Porosidad

La porosidad del hormigón es un parámetro fundamental en la carbonatación, puesto que la red de poros conectados con el exterior constituye el camino de avance del CO_2 [15]. Moreno et al [16] han demostrado que la profundidad de carbonatación varió de acuerdo al tipo de mezcla, mayor profundidad de carbonatación conforme

aumenta la a/mc.

La porosidad total se emplea generalmente para caracterizar al hormigón endurecido, sin embargo esto no es tan correcto debido a que la porosidad capilar es la que tiene mayor influencia en los mecanismos de transporte de agresivos hacia su interior. La porosidad capilar (porosidad efectiva), interconectada y conectada a su vez con el exterior es por donde se produce el intercambio de humedad con el entorno y por lo tanto en la materialización de los mecanismos de transporte. El porcentaje de porosidad efectiva (pe) de los hormigones está considerado como una medida del grado de durabilidad de las estructuras frente a distintos agentes agresivos.

Entonces, en la difusión de CO₂, la porosidad efectiva es la que participa, Göran Fangerlund [17] propone un método para su determinación. La calcula como la ganancia de masa respecto al volumen cuando la muestra llega a la saturación en el ensayo de absorción capilar. En este modelo se considera que para el transporte de sustancias agresivas, el hormigón debe poseer un equilibrio higrométrico en una atmosfera a 80% HR, entonces, adopta un acondicionamiento previo de los especímenes para que alcancen ese equilibrio con una distribución homogénea de la humedad interior.

La carbonatación modifica significativamente el volumen de poros del hormigón. Las mediciones de la porosidad accesible al agua muestran que la carbonatación reduce entre 5% a 12% la porosidad abierta [18]. Entonces el proceso resulta asintótico en relación al eje del tiempo [2, 16], con el transcurso del tiempo los poros superficiales son colmatados por la precipitación de los carbonatos formados, generando así, una barrera física que frena la velocidad. [19]

Contenido y tipo de cemento

El tipo y contenido de cemento influye en la velocidad de carbonatación. En Argentina existen

distintos tipos de cemento, históricamente el de mayor empleo ha sido el cemento portland normal pero en las últimas décadas se han comenzado a producir otros que han surgido por cuestiones tecnológicas, por costos para disminuir la energía empleada en su fabricación y por cuestiones ecológicas y de sustentabilidad para el cuidado de los recursos naturales y la minimización de emanaciones de gases contaminantes a la atmósfera. En estos cementos se incluyen durante la molienda del clinker adiciones minerales para la obtención de cementos mezclas o compuestos.

El contenido del CaO del cemento es fundamental puesto que el carbonato cálcico que se forma como resultado de la carbonatación proviene de la reacción con los compuestos hidratados alcalinos principalmente los de calcio, es decir, el porcentaje de CaO da una idea de la cantidad de material carbonatable (CMC) o reserva alcalina, disponible en el cemento. Entonces, con un contenido semejante de CaO en el cemento se pueden obtener hormigones de diferente resistencia mecánica, dependiendo de la dosificación de cemento, agua y áridos.

En la Tabla 3 se presenta la composición química (Norma IRAM 50000, 2000) [20] de algunos cementos fabricados en Argentina y el contenido de material carbonatable (CMC) por contenido unitario de material cementante (CU_{mc}) según la Ec. 4., se aprecia que un cemento normal presenta el mayor contenido total de CMC. En experiencias con carbonatación acelerada se determinó que existe una relación inversa entre la profundidad de carbonatación y el contenido de cemento; obteniendo que la profundidad aumenta conforme el contenido de cemento disminuye [21].

Cementos Adicionados

Los cementos adicionados o compuestos están formados por cemento normal y uno o varios materiales inorgánicos, llamados adiciones minerales o materiales cementicios suplementarios (SCM), que participan en las reacciones de

hidratación e influyen notablemente en las propiedades del hormigón. El efecto principal que origina una adición, ya sea por reacciones hidráulicas (endurecen con el agua), puzolánicas (reaccionan con los compuestos hidratados del cemento), y/o física por disolución del cemento y/o obstaculización de los poros (tortuosidad), es densificar la microestructura del hormigón, disminuyendo su porosidad y aumentando la resistencia lo cual contribuye a mejorar la permeabilidad del hormigón incrementando así la durabilidad. Las adiciones minerales activas (hidráulicas o puzolánicas) más empleadas son las escorias de alto horno, las puzolanas naturales, las cenizas volantes y el humo de sílice.

Knut O. Kjellsen et al. [22], proponen partiendo del análisis de la profundidad de carbonatación determinada en estructuras en servicio, que la cantidad de CO₂ absorbida es definida por la

cantidad de material carbonatable por unidad de volumen. El estudio asume que el 100% del CaO presente en el hidróxido de calcio y en las fases AFt y AFm, así como el 50% del CaO presente en el gel CSH, puede transformarse en carbonato cálcico, lo cual significa que el 75% de todo el CaO presente en el cemento original puede carbonatarse, de forma que la cantidad de CO₂ absorbido la calculan mediante la Ecuación 3.

$$\text{CO}_2\text{abs.} = 0,75 \times \text{CUC} \times \text{CaO} \times \text{MCO}_2 / \text{MOCa}_2 \quad \text{Ec. 2}$$

donde: CUC Contenido de cemento en kg/m³, CaO: Contenido de CaO del cemento, en porcentaje MCO₂ y MCaO: Peso molecular del CO₂ y del CaO

Para evaluar la capacidad de fijación de CO₂ de distintos cementos empleando la técnica de carbonatación acelerada en morteros elaborados con cemento Portland normal y con adiciones

Tabla 3. Análisis químico de distintos cementos.

Componentes (%)	Tipo de cemento				
	CPN 40	CPC40	CPP	CPF	CPE*
Na ₂ O	0,19	0,21	0,33	0,23	0,53
MgO	1,75	1,54	3,09	1,01	2,81
Al ₂ O ₃	4,56	4,56	4,73	3,84	5,58
SiO ₂	19,1	19,03	20,94	19,55	27,51
P ₂ O ₅	0,11	0,09	0,26	0,12	0,18
SO ₃	3,76	3,32	3,3	2,88	2,28
Cl	---	---	0,02	---	---
K ₂ O	1,01	1,03	1,02	0,98	0,78
CaO	64,89	57,4	54,6	58,5	57,85
TiO ₂	0,27	0,28	0,43	0,23	0,29
Cr ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Mn ₂ O ₃	0,18	0,19	0,20	0,12	0,08
Fe ₂ O ₃	3,95	3,99	3,16	3,53	2,16
ZnO	0,07	0,05	0,00	0,01	0,02
SrO	0,07	0,07	0,12	0,06	0,07
CMC (Kg/KgCUmc)	0,51	0,45	0,43	0,45	0,44

*CPE: Cemento Portland Normal con reemplazo del 30% de escoria de alto horno.

minerales como reemplazo parcial del cemento, a la edad de 28 y 90 días de curado sumergido en agua. Los resultados confirman que existe una vinculación directa entre la profundidad de carbonatación versus el volumen de material carbonatable, ya que mayores profundidades se manifestaron en los morteros con menor contenido de material carbonatable (Tabla 4), a igual cantidad de CO₂ presente en el ambiente de exposición (4% en volumen) [21]. De los resultados obtenidos cuando se emplean adiciones minerales se propone la Ecuación 3 modificando la Ec 2, considerándose que el 0.75% del OCa presente en el material cementante, conformado por el contenido de cemento normal (CUC) mas el de la adición (CUAdc), participara de la reacción con el CO₂.

$$\text{CO}_2 \text{ abs.} = 0,75 \times [(CUC \times \text{CaO}) + (CUAdc \times \text{CaOAdc})] \times \text{MCO}_2 / \text{MCaO} \quad \text{Ec. 3.}$$

donde: CUC: Contenido de cemento, en kg/m³
 CaO: Contenido de CaO del cemento, en porciento
 CUAdc: Contenido unitario de adición, en Kg/m³
 CaOA: Contenido de CaO de la adición, en porciento
 MCO₂ y MCaO: Peso molecular del CO₂ y del CaO.

Para la corrosión de las armaduras la absorción o fijación de CO₂ resulta, entonces, crítica cuando la

profundidad alcanza las barras, aunque el hormigón continuará fijando CO₂ (sustancia agresiva) hasta que se agoten los hidróxidos alcalinos (sustancias reactivas). Entonces, puede plantearse, que la máxima cantidad de CO₂ absorbida es función directa de la cantidad de productos alcalinos aportados por el cemento.

CARBONATACIÓN ACELERADA

La carbonatación natural es un proceso demasiado lento para obtener resultados en cortos periodos de tiempo, por ello desde hace años se han implementado métodos de carbonatación acelerada. El proceso de carbonatación tiene su origen en la difusión de CO₂ en la estructura porosa del hormigón, según la segunda ley de Fick donde la penetración es proporcional a la diferencia de gradientes entre dos medios. Es conocido que cuanto mayor es la concentración en un medio y menor la cantidad de sustancias reactivas en el otro, mayor será la penetración del gas. En la Figura 6 se esquematiza el proceso de difusión del CO₂ en la estructura del hormigón y los productos que se forman en el proceso.

Se han propuesto diferentes procedimientos para el método acelerado existiendo poco consenso en cuanto a la concentración de CO₂ y los parámetros higrotérmicos (HR, T) empleados como así

Tabla 4. Proporciones de materiales y cantidad de material carbonatable (CMC)

Componentes (g)	Mortero				
	MCN	MCC	MCP	MCF	MCE
CPN	450	315	315	360	180
Ceniza volante	---	135	---	---	---
Puzolana natural	---	---	135	---	---
Filler calcáreo	---	---	---	90	---
Escoria de alto horno	---	---	---	---	270
CMC	172,10	123,26	125,08	137,68	134,71
Arena	1350				
Agua	225				
a/mc	0,50				

también al tipo de curado, el estacionamiento y condicionamiento previo de las muestras antes de carbonatarlas y a las dimensiones y formas de las mismas.

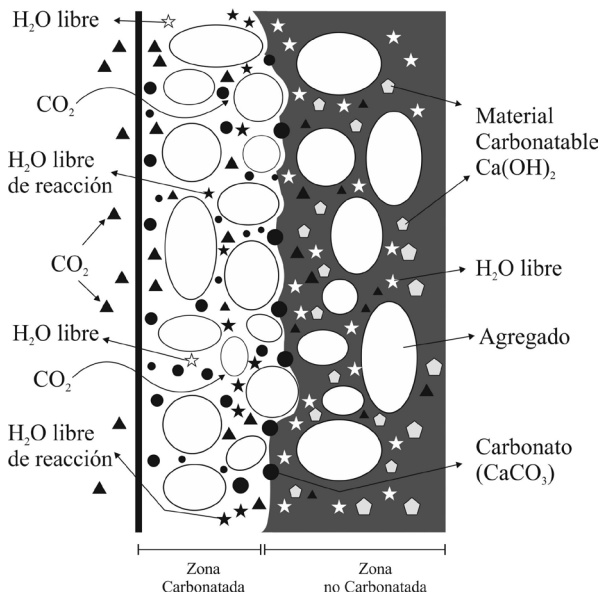


Figura 6. Reacción del CO_2 con el material carbonatable.

Las cámaras de carbonatación poseen diseños diferenciados en cuanto al tipo del material empleado para los gabinetes (vidrio, metal, acrílico, nylon, etc.). La concentración de CO_2 se logra inyectando CO_2 en estado gaseoso o sólido (hielo seco) mientras que la HR se obtiene mediante aire húmedo, vapor de agua o con distintas soluciones salinas saturadas. También, se pueden acoplar a las cámaras sondas para el control de la temperatura, HR y concentración de CO_2 . Existen, en la actualidad, cámaras de carbonatación normalizadas como lo especificado en la norma UNE EN 83993-1:2009 [23].

En los ensayos de carbonatación acelerada la concentración de CO_2 puede variar del 1 al 100 % en volumen; en general, se acepta que a concentraciones de alrededor del 4% el proceso adquiere una condición similar al que ocurre al carbonatarse en ambientes naturales [2]

[24]. Analizando las metodologías empleadas en el método acelerado se observa que existen diferencias significativas en las condiciones de ensayos, por lo cual resulta difícil extrapolar los resultados a las condiciones naturales que es el objetivo del ensayo. Se han determinado distintas correlaciones del ensayo de carbonatación acelerada con la natural, algunos indican que 7 días en cámara acelerada con 4% de CO_2 , 23°C y 50 % HR corresponde a 360 días de exposición natural [2]. En hormigones de expuestos en ambientes protegidos de la lluvia, se han obtenido coeficientes de correlación para razones a/mc 0.80, sin y con la adición de 20 % de sílice, que indican que 7 días en cámara de carbonatación (5% de CO_2 , HR 70%, T 23°C), corresponden a 217 y 248 días de exposición natural [25].

La correlación entre el proceso natural y el acelerado es dificultosa debido a que algunas de las variables del método acelerado pueden afectar los resultados, en líneas generales pueden definirse:

- Estacionamiento y preacondicionamiento de las probetas: El estacionamiento y acondicionamiento de las probetas para el ensayo, definen los resultados que se obtienen en los métodos acelerados. En una primera etapa debe contemplarse el tipo y tiempo de curado, que definirán la densificación de la estructura porosa. Las condiciones del estacionamiento luego del curado, también, pueden afectar la estructura porosa y/o causar en ambientes severos (altas temperaturas ó baja humedad) microfisuraciones por donde puede ingresar el CO_2 .

La segunda etapa es la del preacondicionamiento de las probetas para alcanzar el equilibrio higrotérmico antes de comenzar el ensayo, ya que el estado de saturación de la muestra respecto a las condiciones de ensayo puede originar una distorsión en los resultados y no reflejar el comportamiento en un ambiente natural. RILEM [26] considera un estado de saturación cuando las muestras alcanzan el equilibrio a una HR $75 \pm 2\%$ y $20 \pm 1^\circ \text{C}$ con una distribución uniforme del agua

evaporable en las muestras de ensayo mientras que la norma EN 13295:2004 [27] recomienda mantener las muestras en atmósfera con HR 60 % durante un período mínimo de 14 días, finalizando cuando la variación de masa entre dos lecturas es inferior a 0,2 % en 24 hs.

- Concentración de CO₂: Una mayor concentración en la superficie expuesta del hormigón implica una mayor penetración, comportándose el hormigón como un sumidero [28]. En cuanto a la microestructura que genera la carbonatación natural comparada con la acelerada, Al-Kadhimi et al. [29] afirma que ambas no difieren mientras que Castellote et al. [30], confirma que bajas concentraciones de CO₂, inferiores al 4%, no modifican en forma substancial la microestructura.

Cuando se emplean concentraciones mayores al 10% se originan desviaciones en las profundidades de carbonatación, no siendo lineal el efecto del incremento de concentración versus las profundidades [31]. El fenómeno puede atribuirse a una desaceleración por la colmatación de los poros con moléculas de agua liberadas, modificando así el estado de saturación del hormigón, al transformarse el hidróxido de calcio en carbonato [32] y/o a la mineralogía de los carbonatos formados rápidamente, que presentan tamaños más pequeños que los que se forman en la carbonatación natural. Estos carbonatos, denominados vaterita se forman en zonas de pH 10-11.5, cuando existe una saturación del CO₂, siendo un mineral de grano fino y metaestable que precipita como calcita a menos de 20 °C [33].

- Humedad relativa en la cámara: A pesar de existir un consenso respecto al umbral del orden del 60 % existen numerosas experiencias que sobrepasan este umbral. El equilibrio higrométrico del material respecto a la atmosfera condiciona la cinética de la reacción por carbonatación ya que en un hormigón semi saturado solo la fracción de volumen de poros ocupada por la solución es el medio a través del cual los iones ingresan más fácilmente en la estructura porosa por el mecanismo de difusión.

Entre los métodos más empleados para originar la HR dentro de la cámara puede mencionarse el colocar soluciones salinas saturadas, ASTM 2002 [34]. Otras formas de generar la humedad dentro de la cámara es por medio de vapor de agua o inyectando aire húmedo.

- Forma y geometría de las probetas: La forma de las probetas, cilíndricas o prismáticas, modifican las profundidades de carbonatación, siendo algo más elevadas en las prismáticas, debido al efecto esquina. En base a pruebas aceleradas de carbonatación sobre probetas con ambas formas, se ha propuesto un coeficiente de correlación para extrapolar resultados de superficies cilíndricas a planas [12].

PROGRAMA DE EXPERIENCIAS

Para el análisis y la correlación de los resultados obtenidos con la carbonatación natural y acelerada se confeccionaron hormigones y morteros. Los hormigones se confeccionaron con distintos tipos y contenidos de cementos, razones de a/mc diferentes, se modificó también el tipo de agregado empleado (granítico, cuarcítico, canto rodado). Además, se empleo un contenido mínimo de cemento de acuerdo al CIRSOC 201/05.

Los cementos empleados en la dosificación de los hormigones corresponden a cementos comerciales existentes en el mercado, en la Tabla X se presenta la composición química de los mismos. En los morteros se reemplazó parte del cemento por adiciones minerales (filler calcáreo, escoria de alto horno, puzolanas, cenizas volantes) en la Tabla X se informa la composición y los percentiles de reemplazo. Se mantuvo constante la razón a/mc.

Para analizar el factor de influencia del medio ambiente de emplazamiento, se programó realizar pruebas sobre hormigones expuestos en distinta condiciones de exposición:

Ambiente A: exterior no protegido del agua de lluvia

Ambiente B: exterior protegido del agua de lluvia
Ambiente C: interior laboratorio con temperatura y humedad controlada

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Medio ambiente de emplazamiento

Con las experiencias programadas en laboratorio, se determinaran las profundidades de carbonatación y analizara la influencia en función de los ambientes de exposición (A; B y C) determinando las profundidades y cantidades de CO₂ absorbidas a los distintos tiempos de exposición (6, 12, 18 y 24 meses).

Complementariamente en experiencias desarrolladas sobre estructuras en servicio, puentes viales de hormigón armado con más de 50 años de vida en servicio, emplazados en una atmosfera rural, con un concentración de CO₂ del orden de 360 ppm, con una temperatura media entre 13 y 17°C, un promedio de lluvias anuales de 1.100 mm y una humedad relativa de 70%, se determinaron mayores contenidos de humedad en elementos no protegidos de la lluvia que en los protegidos. Se verifica que el contenido de humedad, determinado según el método Powers [35] como el agua evaporable a 105°C (HRev), incide en la profundidad de carbonatación, ya que se obtiene una mayor profundidad en los elementos con menores contenidos de humedad (elementos protegidos del agua de lluvia). En la Tabla 5 se indican los contenidos de humedad y las profundidades de carbonatación en elementos protegidos y no protegidos determinadas en los puentes evaluados.

Concentración de CO₂

En mediciones realizadas en distintas ciudades de la Argentina empleando un medidor de CO₂ (Marca TESTO modelo 445 con sonda infrarroja), se determinó un valor promedio del orden de 413 ppm en ambientes urbanos (plaza principal de la ciudad), en la Tabla 6 se informan los promedios



Ambiente A



Ambiente B



Ambiente C

Figura 7. Ambientes de exposición para carbonatación natural.

Tabla 5. Profundidades de carbonatación y contenido de humedad del elemento estructural.

Tipo de Exposición	n	Xc	s	HRev	s
		(mm)		(%)	
Protegido de la lluvia	30	22	6,5	23,3	8,2
No Protegido de la lluvia			2,1	51,1	9,5

determinados observándose la influencia del parque automotor. Esta influencia también fue detectada en la ciudad de La Plata en la cual se realizaron determinaciones en el micro centro y en la avenida de circunvalación, que presentan distinta concentración vehicular (Ver Figura 8).

En cuanto a los valores determinados en la ciudad de Olavarría, corresponden a la ciudad ubicada

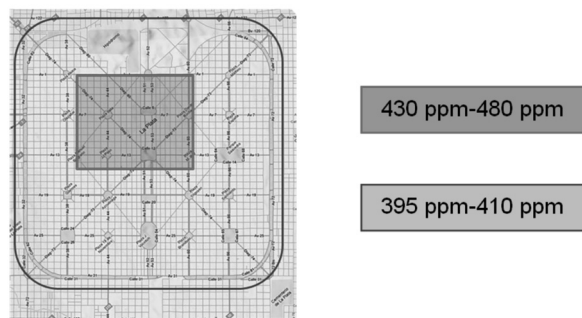


Figura 8. Concentraciones de CO₂ (ppm) ciudad de La Plata.

aproximadamente a 10 km de las industrias productoras de cemento; en las proximidades de las industrias cementeras se determinaron concentraciones de orden de 410-420 ppm, evidenciándose así la baja incidencia sobre las determinadas en la ciudad. La atenuación de los niveles de emisión por la industria cementera pueden atribuirse a los sistemas de tratamientos empleados, exigidos por la legislación ambiental provincial, para minimizar las contaminación atmosférica existiendo, además, un efecto de dilución de los gases respecto a la distancia desde la fuente de emisión siendo en este caso muy significativa la dirección de los vientos.

Contenido y Tipo de Cemento

El contenido de cemento afecta significativa en la profundidad de carbonatación debido a que define la cantidad de material carbonatable. Se ha demostrado que el empleo de adiciones

Tabla 6. Concentración de CO₂ atmosférico en ciudades de Argentina.

Provincia	Localidad	n	CO ₂	CO ₂ p	s
			(ppm)		
Buenos Aires		200	455	413	19,2
	Tandil	100	410		
	Azul		395		
	Bahía Blanca		413		
	CABA	50	435		
	Olavarría	100	410		
Mendoza	Mendoza		50		
	Potrerillo		615*		
	Puente del Inca		543*		
Entre Ríos	Concordia	100	390		
	Guauguaychu		392		
	San Jose		430		
Córdoba	La Falda		395		
	Carlos Paz		400		
Santa Fe	Rosario		420		
Misiones	Posadas	50	430		

*Valores influenciados por la presencia de nieve no incluidos en el promedio.

minerales origina un incremento de la durabilidad el hormigón, particularmente por la disminución y/o la tortuosidad de la porosidad, lo cual incide directamente sobre la resistencia mecánica y otras propiedades del hormigón.

En los resultados obtenidos, las profundidades determinadas en morteros y hormigones (Tabla 7, Figura 9) indican que se originan mayores profundidades conforme disminuye el contenido de material carbonatable a pesar de que las resistencias y las porosidades de los cementos adicionados resultan del mismo orden que la de un cemento portland normal. Las profundidades resultan mayores debido a una disminución de la reserva alcalina en los cementos adicionados y en los puzolánicos esta disminución es más levada ya que hay menor disponibilidad de $\text{Ca}(\text{HO})_2$ y CSH

Hormigón	Razón a/mc	Xc (mm)
CC	0,40	4,3
CF		6,8
CC	0,60	8,8
CF		11,4

Tabla 7. Profundidades de carbonatación a 7 días de exposición acelerada.

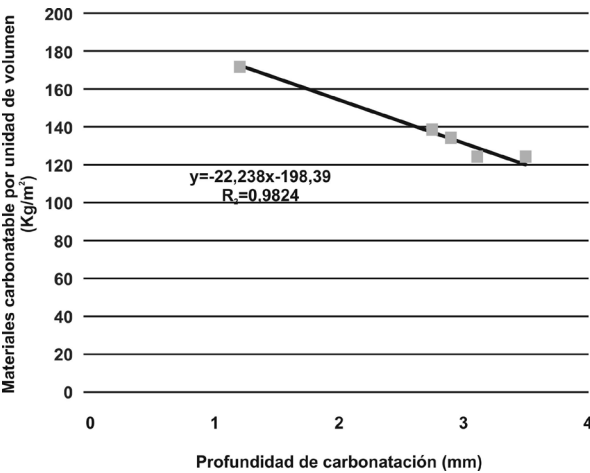


Figura 9. Profundidad de carbonatación vs. material carbonatable en morteros.

debido a la reacción puzolanica durante el periodo de hidratación total del cemento. Aunque existe una atenuación por el efecto de las adiciones en la refinación y tortuosidad de los poros capilares [2].

Carbonatación acelerada

Experiencias desarrolladas con morteros ejecutados con cemento portland normal y distintos reemplazos de adiciones, muestran que la técnica del ensayo acelerado es sensible al volumen de material carbonatable, definido por el 75% del total de compuestos alcalinos del cemento mas el de las adiciones (Ca, Na, Ka) [21] Ec. 4. En la Figura 9 se muestra la influencia de dicho material sobre la profundidad de carbonatación. En la Tabla 7 se observan resultados obtenidos a 7 días de exposición acelerada de hormigones con diferente razón a/mc y distinto volumen de material carbonatable debido a los cementos empleados (cemento portland compuesto (CC) y cemento fillerizado (CF)). Las profundidades fueron determinadas rociando con solución de fenolftaleína sobre el corte transversal por fractura por carga de cada probeta. Los resultados confirman la sensibilidad del método en función del volumen de material carbonatable, que parece ser la variable más significativa en la profundidad de carbonatación.

CONCLUSIONES

Los ensayos acelerados de carbonatación reducen en forma significativa los tiempos, pero a veces resulta complejo extrapolar los resultados respecto al proceso natural. Las mayores divergencias entre los métodos acelerados desarrollados hasta el presente se verifican en las diferencias de la concentración de CO_2 , el estado de saturación de las muestras y las condiciones del estacionamiento luego del curado del hormigón. El método acelerado permite exponer probetas de tamaños reducidos siendo aconsejable emplear las recomendaciones existentes para otros ensayos que vinculan al tamaño de la muestra con el del agregado grueso.

El método acelerado permite exponer probetas de tamaños reducidos siendo aconsejable emplear las recomendaciones existentes para otros ensayos que vinculan al tamaño de la muestra con el del agregado grueso, obteniéndose resultados a muy corto plazo en condiciones normalizadas de temperatura y humedad.

En función de los resultados alcanzados en las experiencias realizadas como así también a la información disponible, podría proponerse la normalización del ensayo acelerado de carbonatación para predecir el comportamiento de los hormigones frente al mecanismo de ingreso por difusión de CO₂ como así también la incorporación del mismo en los reglamentos como ensayo prescriptivo. El contenido de CO₂ en la

cámara será de 4% en volumen con una humedad del orden de 60%. En lo que respecta al tiempo de exposición se recomienda un periodo de 7 días, cual correspondería a un año de carbonatación natural con lo cual se podría pronosticar el espesor carbonatado a la edad de 50 años, vida útil de las estructuras de hormigón de acuerdo al CIRSOC 201/05 y definir de este el espesor de recubrimiento de hormigón.

El ensayo de carbonatación acelerada podría optar la forma de un requisito prestacional del hormigón a semejanza del ensayo de penetración de agua o succión capilar, para ambientes en los cuales la carbonatación es el factor desencadenante de la corrosión de las armaduras.

REFERENCIAS

- 1.- Mehta, P. K.; Monteiro, P. J. M. "Concreto: estructuras, propiedades y materiales". San Pablo, IBRACON, 2008.674 p.
- 2.- Neville, A M. Propiedades del concreto. Editorial PINI, 1997, 828p.
- 3.- Ho, D. W. S., and Lewis, R. K. (1987) "Carbonation of concrete and its prediction," Cement and Concrete Research, Vol. 17, pp. 489-504
- 4.- EHE - 08. Instrucción del Hormigón Estructural. España. 2008
- 5.- Traversa L.P, "Corrosión de armaduras en atmosferas rurales, urbanas, marina e industriales". Durabilidad del hormigón estructural, pp. 217-257. 2001.
- 6.- Venuat, M., Relation entre la carbonatation du beton et les phenomenes de corrosion des armatures du beton, in Rencontres CEFRACOR 77. 1977: Paris, France.
- 7.- Fattuhi, N.I., Concrete carbonation as influenced by curing regime. Cement and Concrete Research, 1988. 18 (3): p.p 426-430.
- 8.- Ngala, V.T. and C.L. Page, Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. Cement and Concrete Research, 1997. 27(7): p.p 995-1007.
- 9.- CIRSOC 201-2005 Proyecto del Reglamento Argentino para la Construcción.
- 10.- <http://www.esrl.noaa.gov/opop/mlo/index.html>

- 11.- Possan E. “Modelado de carbonatación y previsión de la vida útil estructuras de concreto en ambiente urbano” Tesis Doctoral. PortoAlegre.2010.
- 12.- Villagran Zaccardi Y., “Estimaciones del ingreso de cloruro en hormigón y de la despasivación localizada de armaduras” Tesis Doctoral.2012.
- 13.- Hunt, C.M., Tomes L. A.,” Reaction of hardened Portland cement paste with carbon dioxide”. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1962. 66 A(6): p.p. 473-481.
- 14.- Lagerblad, B. “Carbon Dioxide Uptake During Concrete Life Cycle, State of the Art”, Swedish Cement and Concrete Research Institute – CBI, www.cbi.se.
- 15.- Pihlajavaara, S.E., Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste. Materials and Structures, 1968. 1(6): p.p. 521-527.
- 16.- Moreno E. I., Domínguez Lara G. G., Enrique J. Cob Sarabia E. J., Duarte Gómez F., “Efecto de la relación agua/cemento en la velocidad de carbonatación del concreto utilizando una cámara de aceleración”, Revista Ingeniería 8-2, 2004: p.p 117-130. México.
- 17.- Fagerlund, G. “On the Capillarity of concrete” Nordic Concrete Research. Oslo, Noruega. Vol. Diciembre (1982).
- 18.- Rigo da Silva C.A., Pedrosa Reis R. J., Soares Lameiras F., Luiz Vasconcelos L., “Cambios microestructurales relacionados con la carbonatación en concreto de larga durabilidad” Ingeniería de Construcción. Volumen 17 n°. p.p. 144-150.
- 19.- Bakker R. F. M. “Initiation period. In: Schiessl, P., ed. Corrosion of steel in concrete. London, Chapman and Hall, 1988, cap. 3, p.22-55
- 20.- Norma IRAM 50000 “Cemento, Cemento para uso general. Composición, características, evaluación de la conformidad y condiciones de recepción”. IRAM. Buenos Aires, 31 p
- 21.- Iloro F. H., Sota J., Ortega N., “Influencia del tipo de cemento en el proceso de carbonatación acelerada de morteros”. VIII CINPAR Congreso Internacional sobre Patología y Recuperación de Estructuras, Junio de 2012 - La Plata, Argentina.
- 22.- Hunt, C.M., Tomes L. A.,” Reaction of hardened Portland cement paste with carbon dioxide”. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1962. 66 A(6): p.p. 473-481.
- 23.- UNE 83993-1:2009, “Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la velocidad de penetración de la carbonatación en el hormigón endurecido”.
- 24.- Parrot, L. J. “A review of carbonation in reinforced concrete”. Cement and concrete Association report, 1987.

- 25.- Possan E. Contribuição ao estudo da carbonatação do concreto com adição de sílica ativa em ambiente natural e acelerado. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Curso de Pós graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 146p
- 26.- RILEM Technical Committee TC 116-PCD; "Performance Criteria for Concrete Durability", Ed. by Kropp, J. & Hilsdorf, H.K., Ed. E&FN Spon, London, 1995.
- 27.- EN 13295:2004, "Products and systems for the protection and repair of concrete structures. Test methods: Determination of resistance to carbonation." European Committee for Standardization (CEN). Brussels, Belgium. 2004.
- 28.- Iloro F. H. "Sustentabilidad del hormigón armado: Fijación de CO₂ en estructuras en servicio ubicadas en ambientes rurales". V Congreso Internacional y 19a Reunión Técnica Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón. Noviembre 2012. Bahía Blanca. Argentina.
- 29.- Al-Kadhimi, T.K.H., et al., An accelerated carbonation procedure for studies on concrete. *Advances in Cement Research*, 1996. 8(30): p. 47-59.
- 30.- Castellote, M., et al., Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations. *Materials and Structures*, 2009. 42(4): p. 515-525.
- 31.- Hyvert N. Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2009.
- 32.- Saetta, A. V., Vitaliani, R. V. "Investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures. Part I" *Cement and Concrete Research*, 2004. 34(4), 571-579.
- 33.- De Guillen O. A. "Estudio de los yacimientos calcáreos de las zonas de Aguada Cecilio, Valcheta y Aguda de Guerra, Provincia de Rio Negro, Republica Argentina, sus relaciones genéticas". Tesis Doctoral. 1977. Departamento Geología. UNS.
- 34.- ASTM E104-02 "Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions." *Annual book of ASTM standards*, Philadelphia. 2002
- 35.- Powers, T. C., "The non Evaporable Water Content of Hardened Portland – Cement Paste. Its Significance for Concrete Research and its Method of Determination". *ASTM Bulletin*, pp 68 - 75. Mayo. (1949).